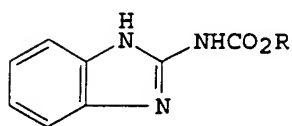


L15 ANSWER 430 OF 492 CAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
 ACCESSION NUMBER: 1976:508639 CAPLUS
 DOCUMENT NUMBER: 85:108639
 TITLE: 2-Benzimidazolecarbamates
 INVENTOR(S): Suenobu, Koreyoshi; Miura, Takanori; Ishida, Yasuo
 PATENT ASSIGNEE(S): Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd., Japan
 SOURCE: Japan. Kokai, 4 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: Japanese
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 51034161	A2	19760323	JP 1974-108144	19740918

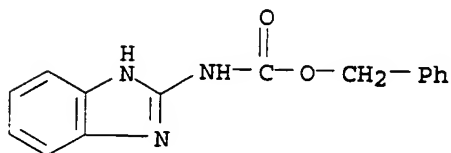
GI



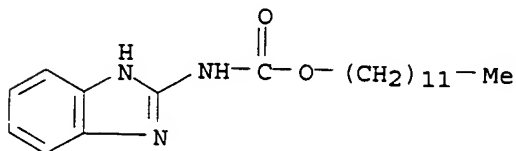
AB 2-Benzimidazolecarbamates I (R = alkyl, alkenyl, cycloalkyl, aralkyl) were prepd. by transesterification of I (R = alkyl, alkenyl, cycloalkyl, aralkyl) with ROH. I were useful as antibacterials (no data). Thus, reflux of 4.7 g I (R = Et) in MeOH with 10 ml 28% NaOMe MeOH 15 hr gave 87% I (R = Me). I (R = Et, Bu, n-octyl, lauryl, PhCH₂, cyclohexyl, CH₂:CHCH₂) were also prepd.

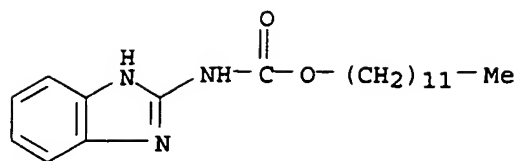
IT 30713-45-2P 60373-68-4P 60373-69-5P
 RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)
 (prepn. of)

RN 30713-45-2 CAPLUS
 CN Carbamic acid, 1H-benzimidazol-2-yl-, phenylmethyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



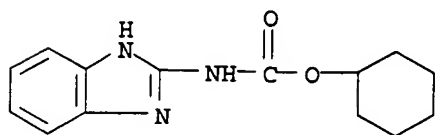
RN 60373-68-4 CAPLUS
 CN Carbamic acid, 1H-benzimidazol-2-yl-, dodecyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)





RN 60373-69-5 CAPLUS

CN Carbamic acid, 1H-benzimidazol-2-yl-, cyclohexyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)





特 許 願

昭和 49 年 9 月 18 日

特許庁長官 斎藤英典殿

1. 発明の名称

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エステル
の製造法

2. 発明者

住所 福岡県福岡市大字吉本 668
氏名 栗 佐 孝

(発明者 2 名)

3. 特許出願人

住所 大阪市東区平野町 3 丁目 35 番地
名称 吉富製薬株式会社
(672) 代表者 田坂元祐

(出願人 1 名)

4. 代理人 甲 541

住所 大阪市東区平野町 3 丁目 35 番地
吉富製薬株式会社内
氏名 弁護士(6630) 高宮城 勝

方式 (特許)

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1 通
- (2) 委任状 2 通
- (3) 特許願副本 1 通

1 字訂正

49-108144

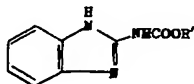
明 細 書

1. 発明の名称

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エステル

の製造法

2. 特許請求の範囲
一般式

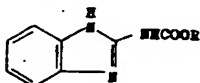


で表わされる化合物と一般式



で表わされる化合物とを触媒の存在下反応させる

ことを特徴とする一般式



で表わされる 2-ベンズイミダゾールカルバミン

酸エステルの製造法。

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 51- 34161

⑬公開日 昭51. (1976) 3.23

⑫特願昭 49-108144

⑭出願日 昭49. (1974) 9.18

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

68ff 44

⑮日本分類

16 E363

⑯ Int.Cl²

C07D238/32

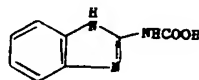
式中、R、R' はそれぞれアルキル、アルケニル、

シクロアルキルまたはアラルキルを示す。

1. 発明の詳細な説明

本発明は殺菌剤またはその中間体として有用な

一般式



(I)

(式中、R はアルキル、アルケニル、シクロアル

キルまたはアラルキルを示す。)

で表わされる 2-ベンズイミダゾールカルバミン

酸エステルの製造法に関する。

従来、一般式 (I) の化合物の製造法として、

(a) クロロニタムまたはシアナミドに、アルカリ

の存在下クロル炭酸エステルを作用させ、次いで

オーフェニレンジアミンを反応させる方法、(b) ロ

ダン酸とクロル炭酸エステルから得られるアルコ

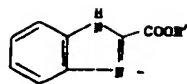
キシカルボニルイソチオシアネートにローフェニレンジアミンを反応させ、次いで酸性条件下に閉環させる方法、(c) 2-アミノベンズイミダゾールにクロル炭酸エステルを反応させる方法などが知られている。これら公知法によれば、出発原料としてクロル炭酸エステルを用いているが、このクロル炭酸エステル類の中には低沸点で副産物が強く工業上取扱いにくいものや、不安定で精製のむづかしいものがあり、また反応の際に分解しやすいことなどによつて目的物の収率が悪く、工業的に有利な方法とはいえない。

本発明者は、このような欠点のない一般式(Ⅰ)の化合物の工業的製造法について種々検討を重ねた結果、クロル炭酸エステル類の中でも比較的安定で取扱いやすいエステルから製造される一般式

アリールアルコールなどの不飽和アルコールなどが用いられ、第一級、第二級などいずれのアルコールも用いられる。

反応は通常、化合物(Ⅱ) 1部に対してアルコール類(Ⅲ)を1~10部、好ましくは5部の割合で、無溶媒、所望により溶媒中で行われる。用いられる溶媒はベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、アセトニトリルなどのニトリル類またはジノチルカルムアミドなどの酸アミド類があげられる。

本発明に用いられる触媒としては、特に限定されないが、塩酸、硫酸、リン酸、p-トルエンスルホン酸などの酸触媒、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムアルコラートなどのアルカリ触媒またはアルミニウムイソプロポキシドな



特開 昭51-34161 (2)

(Ⅱ)

で表わされる化合物と触媒の存在下に一般式



(Ⅲ)

で表わされる化合物とを反応させることにより所望の目的物(Ⅰ)が高収率で得られることを見出し、本発明を完成した。

1字訂正

上記式(Ⅱ)、(Ⅲ)中R、R'はそれぞれアルキル、アルケニル、シクロアルキルまたはアラルキルを示す。

一般式(Ⅲ)のアルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコール、ブタノールなどの中級アルコール、ラウリルアルコールなどの高級アルコール、ベンジルアルコールなどのアラルキル基を有するアルコール、シクロヘキサノールなどの環状アルコール、

などが常用される。触媒の使用量は化合物(Ⅱ)および触媒の種類によつて多少異なるが、化合物(Ⅱ) 1部に対し0.01~0.5部が用いられる。触媒は反応物にあらかじめ添加してもよいが、反応中に生成させてもよい。

反応は室温から300℃の間にて行われるが、好ましくは低級アルコールではアルコールの沸点下に、高級アルコールでは低沸点溶媒の沸点下に、さらに高沸点溶媒では200℃以下で行われるのがよい。反応時間は通常5~50時間である。

本発明により製造される目的物(Ⅰ)は以下の実施例にしたがった処理を行えば高純度の品質で得られるが、所望により再結晶による精製も可能である。

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例1

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸ノチルエ
ステルの製造。

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エチル 47
gを28%ナトリウムノチラートのノチノール溶
液100ccとノチノール50ccに溶解させ、15時
間煮沸還流させる。ノチノールを留去し残査を希
塩酸で中和し生成する結晶を採取する。水洗後乾
燥すると、樹脂化合物が得られる。収量38g(
理論の81%)。融点280℃以上。IR, NMRで
同定。

実施例2

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エチルエ
ステルの製造。

1-ベンズイミダゾールカルバミン酸ノチル・
塩酸塩・1水化物246gをエタノール200ccに
溶解し50時間煮沸還流する。エタノールを留去

得られた。

同様な方法で以下の化合物が得られる。括弧内
は分解点と収率を示す。

ノ-オクタルエステル(186℃ 58%)

ラウリルエステル(170℃ 82%)

ベンジルエステル(253℃ 55%)

シクロヘキシルエステル(217℃ 57%)

アリルエステル(310℃ 65%)

実施例4

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸ノチルエ
ステルの製造。

ノチノール300ccに金属ナトリウム6gを溶解
し、これに2-ベンズイミダゾールカルバミン酸
エチル235gを加え16時間煮沸還流する。ノチ
ノールを留去後、希塩酸で中和し結晶を水洗後、
乾燥すると樹脂化合物243g(理論の92.3%)

し残査を10%水酸化ナトリウム溶液で中和し生
成する結晶を採取し水洗後乾燥すると樹脂化合物
が得られる。収量146g(理論の80%)。融点
300℃以上。IR, NMRで同定。

実施例5

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸ノ-ブチ
ルエステルの製造。

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エチル
126gをノ-ブチルアルコール60cc、濃塩酸2
ccと共に35時間煮沸還流する。反応物を15℃
まで冷却し10%水酸化ナトリウム溶液で中和し
結晶を採取する。水洗後乾燥すると、樹脂化合物
が115g(理論の80%)得られる。融点227
℃(分解)。IR, NMRで同定。

また、濃塩酸の代りに28%ナトリウムノチラ-
ートのノチノール溶液2ccを用いても同様の結果が

得られる。融点280℃以上。IR, NMRで同
定。

実施例5

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸ノチルエ
ステルの製造。

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸ラウリル
250g、28%ナトリウムノチラートのノチノ-
ール溶液31.3ccおよびノチノール150ccを20時間
煮沸還流する。冷却後、反応物を希塩酸で中和し
生成する結晶を採取する。水洗後、乾燥すると樹
脂化合物129g(理論の91.5%)が得られる。
融点280℃以上。IR, NMRで同定。

実施例6

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸ラウリル
エステルの製造。

2-ベンズイミダゾールカルバミン酸エチル

20.5 g、ラウリルアルコール 2.5 g およびアルミニウムイソブトキシド 3 g を留出器を付したフラスコに仕込み徐々に加熱する。反応の進行に伴いエタノールが留去する。留出が困難になれば次第に温度を上げ 160℃まで加熱する。留出したエタノールは 4 g である。冷却後 5% 硫酸 100 ml で触媒を分解した後水洗し、トルエンより再結晶すると標題化合物が得られる。収量 30.7 g (理論の 89%)。融点 170℃(分解)。

代理人 弁理士 高宮 敏 勝

4. 前記以外の発明者または 特出願人

山 発 明 者

住 所 ~~福岡県筑上郡古高町大字別府 338~~

氏 名 ミ 宮 地 剛

住 所 ~~大阪府吹田市山田西 1 丁目 22 番 A5-202 号~~

氏 名 佐 田 喜 雄

(2) 特許出願人

住 所 大阪市東区道徳町 2 丁目 27 番地

名 称 武田薬品工業株式会社
(293)

代表者 小 西 新兵衛